

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56090849 A**

(43) Date of publication of application: **23.07.81**

(51) Int. Cl.

C08L 53/02
C09J 3/12
// B32B 27/28

(21) Application number: **54167551**

(22) Date of filing: **25.12.79**

(71) Applicant: **IDEMITSU PETROCHEM CO**
LTD JAPAN STYRENE PAPER CO
LTD

(72) Inventor: **YOSHIMURA SHOHEI**
KURAMOCHI HIROYUKI
ARAMAKI RYUZO
MISASA MITSUGI
YASUIKE TETSUO
YAMADA TOYOKAZU

(54) **ADHESIVE COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the hot-melt adhesiveness, the transparency, the extrusion moldability and the thermoformability of a compsn. by blending a radial styrene-butadiene block copolymer with a straight-chain isoprene-styrene block copolymer rubber.

CONSTITUTION: A radial styrene-butadiene block copolymer is blended with a straight-chain isoprene-styrene block copolymer rubber having excellent transparency and hot-melt adhesiveness to obtain the desired adhesive compsn. in which extrusion moldability and thermoformability are improved without deteriorating transparency and adhesiveness. Further, the compsn. has excellent impact resistance and moderate rigidity so that the compsn. is suitable for use in bonding between various synthetic resins. Said radial copolymer is expressed by the formula [wherein S is styrene polymer segment, B is butadiene polymer segment; X is a residual group of a binder having (n) functional groups and wherein each of (n) (S-B) branches is bonded to the binder through B].

(S - B) n X

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—90849

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 53/02
C 09 J 3/12
// B 32 B 27/28

識別記号

C E J

庁内整理番号
7167—4 J
7016—4 J
7166—4 F

⑭ 公開 昭和56年(1981)7月23日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 接着性組成物

⑯ 特 願 昭54—167551

⑰ 出 願 昭54(1979)12月25日

⑱ 発 明 者 吉村正平
富岡市一の宮426の4

⑲ 発 明 者 倉持博行
東京都渋谷区本町1の37の3

⑳ 発 明 者 荒牧隆三
平塚市四之宮131

㉑ 発 明 者 三笹貢
千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218
の2

㉒ 発 明 者 安池徹郎

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218
の2

㉓ 発 明 者 山田豊和

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218
の2

㉔ 出 願 人 出光石油化学株式会社
東京都千代田区丸の内三丁目1
番1号

㉕ 出 願 人 日本スチレンペーパー株式会社
東京都千代田区内幸町二丁目1
番1号

㉖ 代 理 人 弁理士 小関孝次

明 細 書

1. 発明の名称

接着性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 直鎖状イソブレン—ステレンブロック共重

合体ゴムに放射状ステレン—ブタジエンブロック

共重合体を配合してなる接着性組成物。

(2) 放射状ステレン—ブタジエンブロック共重

合体が一般式、 $(S-B)_m X$ (式中、Sは

ステレン重合体セグメントを、Bはブタジエン

重合体セグメントを、Xは α 個の官能基を有

する結合剤の残基を、 α は3以上の整数を示

す)で表わされる共重合体である特許請求の

範囲第1項記載の接着性組成物。

(3) 放射状ステレン—ブタジエンブロック共重

合体のステレン成分の含有量が50ないし85

重量多である特許請求の範囲第1項または第

2項記載の接着性組成物。

(4) 直鎖状イソブレン—ステレンブロック共重

合体ゴムが、イソブレン重合体ブロックの両

末端にステレン重合体ブロックを有する共重

合体ゴムである特許請求の範囲第1項ないし

第3項記載の接着性組成物。

(5) 直鎖状イソブレン—ステレンブロック共重

合体ゴム中のステレン成分の含有量が5ない

し40重量多である特許請求の範囲第1項な

いし第4項記載の接着性組成物。

(6) 放射状ステレン—ブタジエンブロック共重

合体の配合割合が配合後の全重量に対し10

ないし 50 重量多である特許請求の範囲第 1 項ないし第 5 項記載の接着性組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、透明性およびホットメルト接着性にすぐれる直鎖状イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴムの押出成形性および熱成形性の改良に関する。

従来、直鎖状イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴムは、透明性にすぐれ、ポリオレフィン、ポリアミド、モノビニル芳香族化合物の重合体などの各種合成樹脂に対するホットメルト接着剤として用いられているが、押出成形性および熱成形性が良くないという欠点があった。したがって、これを共押出成形による積層構造

- 3 -

うことを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明における直鎖状イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴムとしては、その構造上、イソブレン重合体ブロックの両末端にスチレン重合体ブロックを配したものが好適である。また、スチレン成分を 5 ないし 40 重量多含有するものが好ましい。スチレン成分の含有量が 5 重量多未満、あるいは 40 重量多を越えると、いずれもホットメルト接着性が低下する傾向にある。

本発明における放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体としては、その構造上一般式、 $(S-B)_nX$ で表わされる共重合体が好ましい。ここに、 S はスチレン重合体セグメントを、 B はブタジエン重合体セグメントを、 X は n 個

特開昭 56-90849(2)

体の接着層として用いると、成形中に押出量が変動し、成形が難しくなり、得られる積層構造体が熱成形時に割れや変形を生じやすいという問題があった。これを解決するため、ポリスチレンなどを配合することが試みられているが、配合により透明性が低下し、使用上支障をきたすことがある。

本発明者らは、かかる問題を解消せんと創意研究を重ねた結果、直鎖状イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴムに放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体を配合すれば、押出成形性と熱成形性が向上し、しかも直鎖状イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴムの透明性とホットメルト接着性を損うことがないとい

- 4 -

の官能基を有する結合剤の残基を、 n は 3 以上の整数を示し、 n 個の $(S-B)$ 分枝はそれぞれブタジエン重合体セグメント B 側で結合剤 X と結合している。この放射状スチレン-イソブレンブロック共重合体は、米国特許第 3281583 号に記載されているように、 n -ブチルチウムなどの有機リチウム開始剤を用いてスチレンおよびブタジエンを順次リビング重合し、ついでブタジエン重合体セグメントの活性末端と 3 個以上の官能基を有する結合剤とを反応させて製造することができる。

結合剤としては、分子中に 3 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化亜麻仁油やエポキシ化環状ポリブタジエン、1,2,5,6,9,10-ト

- 5 -

- 6 -

リエホキシデカンのごときホリエポキシド、トリ(1-アジリジニル)ホスフィンオキシドのごときホリアジリジニル化合物、ベンゼン-1, 2, 4-トリイソシアネートのごときポリイソシアネート、1, 4, 7-ナフタレントリカルボキシアルデヒドのごときホルリアルデヒド、四塩化珪素のごときポリハライド、1, 4, 9, 10-アントラセンナトラオンのごときポリケトンなどが好適である。

本発明における放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体は、スチレン成分を50ないし85重量多、とくに60ないし80重量多含有する共重合体が透明性、押出成形性および熱成形性の面から好適である。スチレン成分の含

- 7 -

ト接着性と透明性、押出成形性、熱成形性を有するほか、耐衝撃性にすぐれ、適度の剛性を備えているから、各種合成樹脂層間の接着に好適である。本発明の接着性組成物は、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン 酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン、ナイロン6などのポリアミド、ポリスチレンなどのモノビニル芳香族化合物の重合体の接着に用いることができるほか、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン重合体、ブタジエン-スチレン共重合体、イソブレン-スチレン共重合体などの共役ジエンとモノビニル芳香族化合物の共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物などのオレフィ

- 9 -

特開昭56-90849(3)

有量が50重量多未満のものは、透明性や押出成形性、熱成形性が低下し、スチレン成分の含有量が85重量多を越えるものは、ホットメルト接着性を低下させる傾向がある。

さらに、本発明における接着性組成物は、放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体の配合割合が10ないし50重量多であることが、ホットメルト接着性、耐衝撃性、押出成形性および熱成形性の面から好ましい。放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体の配合割合が10重量多未満の場合は押出成形性および熱成形性に劣り、これが50重量多を越える場合にはホットメルト接着性が低下する傾向にある。

本発明の接着性組成物はすぐれたホットメル

- 8 -

ンとビニルエステルの共重合体のけん化物、あるいはアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体の接着にも用いることができ、とくに上記の相異なる三種以上の合成樹脂から適宜構成される透明な多層構造体の共押出成形用接着層として使用すれば、熱成形性の良い包装容器用素材が得られ、その効果を如何なく発揮するものである。

つぎに、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。

実施例 1

中間層としてエチレン成分の含有率40重量多、けん化度99.5多、極限粘度0.092 dl/gのエチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物を

- 10 -

20 μの厚さで、一方の表面層として密度 0.926 g/cm³、メルトインデックス 2.0 g/10 min の低密度ポリエチレンを 50 μの厚さで、他方の表面層としてスチレン成分を 70 重量%含有するメルトインデックス 5.2 g/10 min の放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体を 380 μの厚さで、さらに各層間の接着層としてスチレン成分を 15 重量%含有しイソブレン重合体ブロックの両末端にスチレン重合体ブロックを配したメルトインデックス 1.2 g/10 min の直鎖状イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴム 85 重量%とスチレン成分を 60 重量%含有するメルトインデックス 2.8 g/10 min の放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体 15 重量%と

- 11 -

直鎖状イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴム 75 重量%とスチレン成分の含有量を 70 重量%としたメルトインデックス 5.2 g/10 min の放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体 25 重量%とからなる配合物を用いる他は、実施例 1 と同様にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第 1 表と第 2 表に示す。

実施例 3

接着層としてスチレン成分の含有量を 35 重量%としたメルトインデックス 1.6 g/10 min の直鎖状イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴム 60 重量%と、スチレン成分の含有量を 80 重量%としたメルトインデックス 2.5 g/10 min

- 13 -

特開昭 56- 90849(4)

からなる配合物を各 25 μの厚さで、それぞれ多層成形用 T ダイを用いて共押出成形し、厚さ 0.5 mm の多層シートを得た。

ここで、上記二種の放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体には、いずれも結合剤として分子中に約 5 個のエポキシ基を有するエポキシ化亜麻仁油を使用し、約 5 個のスチレン-ブタジエン共重合体ブロックの分枝を有するものを使用した。

この多層シートについて、その構造を第 1 表に示し、その諸特性の測定結果を第 2 表に示す。

実施例 2

接着層としてスチレン成分の含有量を 25 重量%としたメルトインデックス 1.3 g/10 min の

- 12 -

放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体 40 重量%との配合物を用いる他は、実施例 1 と同様にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第 1 表と第 2 表に示す。

実施例 4

接着層として実施例 2 で用いた混合物を用い、一方の表面層として密度 0.915 g/cm³、メルトインデックス 4.5 g/10 min のポリプロピレン、他方の表面層としてメルトインデックス 2.5 g/10 min のポリスチレンを用いる他は、実施例 1 と同様にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第 1 表と第 2 表に示す。

- 14 -

実施例 5

中間層としてナイロン6を用い、表面層としては実施例4と同じくポリプロピレンとポリステレンをそれぞれ用いる他は、実施例1と同様にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第1表と第2表に示す。

比較例 1

接着層としてスチレン成分を25重量多含有し、イソプレン重合体ブロックの両末端にスチレン重合体ブロックを配したメルトインデックス13g/10mmの直鎖状イソプレン-スチレンブロック共重合体ゴムを用いる他は、実施例1と同様にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性

の測定結果を第1表と第2表に示す。

比較例 2

接着層として、メルトインデックス25g/10mmのポリスチレン25重量多と比較例1で用いた直鎖状イソプレン-スチレンブロック共重合体ゴム75重量多とからなる配合物を用いる他は、実施例1と同様にして多層シートを成形した。

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第1表と第2表に示す。

比較例 3

接着層として比較例2で用いた配合物を用いる他は、実施例5と同様にして多層シートを成形した。

-15-

-16-

この多層シートについて、その構造と諸特性の測定結果を第1表と第2表に示す。

表 1 多層構造体

	表面層(1)	中間層	表面層(2)	接着層 (重量多)	
				直鎖状イソブレン-スチレンブロック共重合体成分含有量	放射状スチレン-ブタジエンエンプロツク共重合体成分含有量
実施例 1	低密度ポリエチレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物	放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体	15	40
実施例 2	低密度ポリエチレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物	放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体	25	70
実施例 3	低密度ポリエチレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物	放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体	35	80
比較例 1	低密度ポリエチレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物	放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体	25	70
比較例 2	低密度ポリエチレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物	放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体	15	60
比較例 3	低密度ポリエチレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物	放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体	25	-
比較例 4	低密度ポリエチレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物	放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体	25	15
比較例 5	低密度ポリエチレン	エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物	放射状スチレン-ブタジエンブロック共重合体	25	0

ポリスチレン25多とスチレン成分25多含有する直鎖状イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴム75多

比較例 2 に 同 じ

-17-

-18-

		透 明 性 (例)		接 着 力 (81/25mm幅)		押出成形性	熱成形性
		全光線透過率	曇 度	表面層(1)と中間層	表面層(2)と中間層		
実施例	1	93	23	740	480	良	良
	2	88	30	650	420	〃	〃
	3	78	35	530	380	〃	〃
	4	94	18	550	440	〃	〃
	5	79	40	550	460	〃	〃
比較例	1	92	22	740	460	不可	不良
	2	72	68	480	400	可	良
	3	70	59	500	440	〃	〃

なお、実施例および比較例において、メルトインデックスはJ I B K 6870に基づいて測定し、第2表に示す多層シートの諸特性は以下の方法で測定し、あるいは良否を判定した。

(1) 透明性……………ASTM D 1003

-19-

(3) 押出成形性

押出成形性は、多層シートの共押出成形時にかける押出量の変動が10%未満の場合に良、10%ないし50%の場合に可、50%を超える場合に不可と判定した。

(4) 熱成形性

熱成形性は、得られた多層シートを用いて、上部に外径130mmの鈎部を有し、底部の外径105mm、深さ45mm、周壁を横断面波形とした筒状容器を真空成形し、成形サイクルの遅速、成形品の個内および変形の有無を調べ、同一厚さのポリステレンシートと同程度かそれよりすぐれる成形結果が得られた場

-20-

合に良、それより劣る場合に不良と判定した。

特許出願人 出光石油化学株式会社

日本ステレンベーパー株式会社

代理人 弁護士 小 園 孝 次